



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 201 633 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(51) Int Cl.7: **C07C 29/10, C07C 45/64,
C07C 47/19, C07C 29/141,
C07C 31/20, C07C 29/88**

(21) Anmeldenummer: **00123092.9**

(22) Anmeldetag: **25.10.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Haas, Thomas, Dr.
60316 Frankfurt a. M. (DE)**
- **Ronge, Christian
5033 Buchs im Aargau (CH)**

(71) Anmelder: **E.I. DUPONT DE NEMOURS AND
COMPANY
Wilmington, DE 19808 (US)**

(74) Vertreter: **Jones, Alan John
CARPMAELS & RANSFORD
43 Bloomsbury Square
London, WC1A 2RA (GB)**

(72) Erfinder:
• **Hahm, Torsten, Dr.
63584 Gründau-Rothenbergen (DE)**

(54) Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern

(57) Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, bei dem man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern.

5 [0002] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol(PDO) auf der Basis der Hydratisierung von Acrolein zu 3-Hydroxypropionaldehyd (HPA) mit anschließender katalytischer Hydrierung.

[0003] Erfindungsgemäß wird aus dem aus diesem Prozeß als Nebenprodukt entstehenden 4-Oxa-1,7-heptandiol (DiPDO) gleichfalls 1,3-Propandiol gewonnen.

10 [0004] Wie aus EP 0 577 972 bekannt ist, basieren die von Acrolein ausgehenden Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol auf zwei Reaktionsstufen, nämlich Stufe (a) der Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators, Stufe (b) der katalytischen Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd erhaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisches der Stufe (a) und Stufe (c), die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

[0005] Durch destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der Stufe (c), wie Wassereindampfung, Restwasserdestillation, Zwischensiederdestillation und Reindestillation, wird reines 1,3-Propandiol gewonnen.

15 [0006] Ein Nachteil des bekannten Verfahrens zur Herstellung von 1,3-Propandiol besteht darin, daß durch verschiedene Nebenreaktionen, insbesondere während der Hydratisierungsstufe, die Gesamtausbeute an 1,3-Propandiol gemindert wird. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus der katalytischen Hydrierung konnten in dem Hochsiederanteil (Siedepunkt oberhalb desjenigen von 1,3-Propandiol) als Hauptprodukte 4-Oxa-1,7-heptandiol (DiPDO) und 4-Hydroxy-3-hydroxymethyl-tetrahydropyran (H-HMT1 und H-HMT2) nachgewiesen werden.

20 [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Weg aufzuzeigen, die Ausbeute an 1,3 Propandiol im Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol aus Acrolein in einfacher Weise zu erhöhen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt und die erhaltene Lösung neutralisiert.

25 [0009] Als Ether können C₄-C₇-Ether eingesetzt werden. Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die folgenden Ether angewandt werden:

4-Oxa-1,7-heptandiol

Diethylenglykoldimethylether (Diglyme)

30 Diglykol

Dipropylenglykol (DiPg)

Dipropylenglykolmethylether (Di PG Me)

Propylenglykolmethylether (PG PE)

35 [0010] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man die Etherspaltung in einem Tantalrohr mit Schwefelsäure durchführen.

[0011] In einer Ausgestaltung der Erfindung ist der Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol, umfassend die Stufen

40 a) Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators,

b) katalytische Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd enthaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisch der Stufe (a) und

45 c) destillative Aufarbeitung des Wassers, 1,3-Propandiol und oberhalb 1,3-Propandiol siedende Nebenprodukte enthaltenden Reaktionsgemischs der Stufe (b),

[0012] welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Hochsiedersumpf der Aufarbeitung (c) - auch als PDO-Sumpflösung bezeichnet - zwecks Etherspaltung in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure, wie zum Beispiel Schwefelsäure, im Temperaturbereich von 200°C bis 300°C, zum Beispiel in einem Tantalrohr, behandelt, die erhaltene Lösung neutralisiert und in die destillative Aufarbeitungsstufe (c) zurückführt.

[0013] Etherspaltungen können in an sich bekannter Weise in wäßriger Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren durchgeführt werden. Allgemein kommen Mineralsäuren wie H₂SO₄, H₃PO₄ oder HNO₃ zum Einsatz. Auch organische Säuren wie Propionsäure (PrS), Trifluoressigäsäure (F₃C-COOH) oder Pyridinhydrochlorid können für die Etherspaltung eingesetzt werden. Ether, wie beispielsweise 1-Phenoxy naphthalen und 9-Phenoxyphenanthren, sind durch sogenannte Aquathermolyse im Rohr aus V4A-Stahl nur in Gegenwart von Wasser in 1-Naphthol beziehungsweise 9-Hydroxyphenanthren und Phenol spaltbar.

[0014] Generell lassen sich Ether auch in der Gasphase spalten, wie zum Beispiel Spaltung von n-Butylalkylether

beziehungsweise n-Butylarylether in Buten und Alkohole beziehungsweise Phenole oder Spaltung von Ester, Vinylether und Alkene mit Beta-ständigem Chlor im Rohrreaktor aus Vycor-Glas in ungesättigte Chlorverbindungen wie Vinylchlorid. Weiteres Beispiel ist die Gasphasenpyrolyse von Benzylphenylether im Glasbehälter in Gegenwart von Tetralin.

[0015] Auch in der Flüssigphase sind Etherspaltungen möglich, beispielsweise die Pyrolyse von Dibutylether im Reaktor aus Gold in n-Butan, Butyraldehyd und auch 1-Butanol.

[0016] Für die Spaltung der Ether werden desweiteren unter- und überkritische Lösungsmittel eingesetzt. So erhält man bei der Thermolyse von Benzylphenylether in unter- und überkritischem Wasser und überkritischem Methanol unter anderem Phenol und Toluol als Spaltprodukte.

[0017] Die in der vorliegenden Erfindung durchgeführte Etherspaltung im Tantalrohr mit Schwefelsäure lässt sich auch auf andere wasserlösliche Ether (C4-C7) übertragen.

[0018] In EP 0 577 972 Patent werden folgende Aussagen gemacht:

- Abtrennung von DiPDO ist notwendig

Der Vorteil unseres Verfahrens ist, daß der im Verfahren anfallende Hochsiedersumpf direkt eingesetzt werden kann. Es entstehen nicht, wie behauptet, Nebenprodukte, die nicht abzutrennen sind.

- ◆ Nachteil Feststoffkatalysatoren: kurze Standzeit

20 ◆ Mineralsäurekatalysatoren sind nicht unzweckmäßig. Die Säure kann durch einen Ionentauscher entfernt werden. Ionentauscher können regeneriert werden. Oder es wird ein unlösliches Salz (im Fall von H_2SO_4) durch Zugabe von Kalkmilch $Ca(OH)_2$ gebildet, welches dann abfiltriert wird.

[0019] Eine Spaltlösung kann zusammen mit dem Roh-PDO Strom der Anlage problemlos in der vorhandenen Aufarbeitung ohne Modifikation destilliert werden. Es tritt kein Qualitätsverlust auf.

25 Beispiele:

[0020] In einer Laborapparatur werden die Versuche zur DiPDO-Spaltung (Spaltung von 4-Oxa-1,7-Heptandiol) kontinuierlich durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einer Vorlage für die mit organischer Säure beziehungsweise mit Mineralsäure versetzten wäßrigen DiPDO-Lösung, einer HPLC-Pumpe zur Förderung, einem GC-Ofen, in dem das Reaktionsrohr installiert ist. Für die Versuche mit Propionsäure wird ein Rohr aus V4A-Stahl (750 * 0,3 cm im Durchmesser) und für die Versuche mit Schwefelsäure ein Rohr aus Tantal (58 * 0,3 cm im Durchmesser) eingesetzt. Nach dem Reaktor wird die Reaktionslösung mittels Wasserkühlung auf Raumtemperatur gekühlt. Die Apparatur wird auf einem Druck von ca. 100 bar gehalten. Die Produktlösung wird in zeitlichen Abständen mittels GC (Flächen %) analysiert.

35 1) Spaltung von reinem DiPDO mit Propionsäure im Rohrreaktor aus V4A-Stahl

[0021] Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 und Analysenergebnisse in GC-Flächen % in Tabelle 2 dargestellt.

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

| Versuchs Nr. | Gew.% Verhältnis | | | TR [°C] | Verweil- zeit [min] | Betriebszeit Reaktor [h] | DiPDO-Umsatz [%] | PDO-Selektivität [%] |
|-----------------|------------------|------------------|----|------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------|
| | DiPD | H ₂ O | Pr | | | | | |
| 1 | 2,3 | 16,7 | 1 | 300 | 62 | 5 | 15,6 | 35,9 |
| 2 | 2,3 | 16,7 | 1 | 300 | 123 | 6 | 20,2 | 48,3 |
| 3 | 2,3 | 16,7 | 1 | 300 | 252 | 5 | 30,0 | 55,6 |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

| Ver- suchs- Nr. | EtOH1 | Ac2 | PrOH3 | PDO | 2M13PED4 /PrS- mPDO5 | DiPDO | PrS- mDiPDO 6 | Tri- PDO | PrS- diDiPDO7 | 4-fach- PDO-Ether |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|----------------------------|-------|---------------------|-------------|------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 0,45 | 0,07 | 5,57 | 0,71 | 83,75 | 7,89 | 0,24 | 0 | 0,41 |
| 2 | 0 | 1,32 | 0,14 | 9,53 | 1,19 | 77,89 | 7,39 | 0,51 | 0,12 | 0,70 |
| 3 | 0,08 | 1,26 | 0,24 | 16,49 | 2,02 | 69,23 | 6,54 | 1,15 | 0 | 1,01 |

- ¹ Ethanol
- ² Acrolein
- ³ 1-Propanol
- ⁴ 2-Methyl-1,3-pentandiol
- ⁵ Propandiolmonopropionat
- ⁶ Dipropandiolmonopropionat
- ⁷ Dipropandioldipropionat

[0022] Mit steigender Verweilzeit nehmen Umsatz und Selektivität zu. Allerdings steigen hierbei auch die Nebenprodukte wie Ac, PrOH, PrS-mPDO, TriPDO sowie 4-fach-PDO-Ether an, wohingegen die PrS-mDiPDO-Bildung zurück-

EP 1 201 633 A1

geht. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 320°C und gleicher Verweilzeit (123 min) steigt der Umsatz von 20,2 % auf 32,3 % und die Selektivität von 48,3 % auf 54,6 %. Diese Werte erhält man auch mit niedrigerer Temperatur und doppelter Verweilzeit. Nachteil der Propionsäure ist die Ausbildung von Ester mit DiPDO als auch mit PDO.

5 2) Spaltung von reinem DiPDO mit Schwefelsäure im Tantalrohr

[0023] Bei diesen Versuchen werden das Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H₂O, die H₂SO₄-Konzentration (diese immer bezogen auf die Organik), die Temperatur sowie die Verweilzeit variiert.

10 [0024] Eine hohe DiPDO-Konzentration (Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H₂O von 1:1) führt zwar zu hohen Umsätzen (bis zu 87 %), allerdings beträgt die Selektivität nur 20 %. Es bilden sich neben TriPDO verstärkt 4-fach- und 5-fach-PDO-Polyether aus, welches sich optisch als ölige Flecken auf den Lösungen bemerkbar macht. Ist die DiPDO-Konzentration dagegen relativ gering (Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H₂O von 1:10), liegen Umsatz (61 %) und Selektivität (73 %) zwar verhältnismäßig hoch, dafür ist aber der Ac-Gehalt mit ca. 4 % der höchste von allen durchgeföhrten Versuchen. Bei einer sehr niedrigen H₂SO₄-Konzentration von nur 0,05 % wird nur wenig DiPDO umgesetzt: 19 % bei 280°C.

15 [0025] Die Tabellen 3 und 4 zeigen die erhaltenen DiPDO-Umsätze und PDO-Selektivitäten mit den Einstellungen DiPDO:H₂O von 1:4 und 1:8 bei den Temperaturen 250°C und 280°C.

Tabelle 3:

| T = 250°C | | | T = 280°C | | |
|---|-------|---------|---|-------|-------|
| Versuch 1 | | | Versuch 2 | | |
| DiPDO:H ₂ O = 1:4 | | | DiPDO:H ₂ O = 1:4 | | |
| CH ₂ SO ₄ = 0,5 % | | | CH ₂ SO ₄ = 0,5 % | | |
| t [h] | U [%] | S10 [%] | t [h] | U [%] | S [%] |
| 0,08 | 4,8 | 27,6 | 0,08 | 14,8 | 33,3 |
| 0,16 | 5,8 | 48,6 | 0,16 | 27,2 | 63,1 |
| 0,32 | 16,2 | 35,5 | 0,32 | 47,8 | 60,9 |
| 1 | 33,1 | 58,1 | 1 | 74,8 | 52,8 |
| 2 | 49,5 | 61,4 | | | |
| Versuch 3 | | | Versuch 4 | | |
| DiPDO:H ₂ O = 1:8 | | | DiPDO:H ₂ O = 1:8 | | |
| CH ₂ SO ₄ = 0,5 % | | | CH ₂ SO ₄ = 0,5 % | | |
| t [h] | U [%] | S [%] | t [h] | U [%] | S [%] |
| 0,08 | 2,1 | 34,3 | 0,08 | 4,8 | 80,2 |
| 0,16 | 1,9 | 98 | 0,16 | 14,4 | 74,5 |
| 0,32 | 6,0 | 70,6 | 0,32 | 29,6 | 73,9 |
| 1 | 20,2 | 65,5 | 1 | 64,1 | 68,5 |
| 2 | 35,9 | 68,6 | | | |
| ⁸ Verweilzeit | | | | | |
| ⁹ Umsatz | | | | | |
| ¹⁰ Selektivität | | | | | |

Tabelle 4:

| T = 250°C | | | T = 280°C | | |
|---|-------|-------|---|-------|-------|
| Versuch 5 | | | Versuch 6 | | |
| DiPDO:H ₂ O = 1:4 | | | DiPDO:H ₂ O = 1:4 | | |
| CH ₂ SO ₄ = 2,5 % | | | CH ₂ SO ₄ = 2,5 % | | |
| t [h] | U [%] | S [%] | t [h] | U [%] | S [%] |
| 0,08 | 8,7 | 46,8 | 0,08 | 39,6 | 63,6 |

Tabelle 4: (fortgesetzt)

| T = 250°C | | | T = 280°C | | |
|---|-------|-------|---|-------|-------|
| t [h] | U [%] | S [%] | t [h] | U [%] | S [%] |
| 0,16 | 21,7 | 50,8 | 0,16 | 68,2 | 54,9 |
| 0,32 | 39,7 | 54,9 | 0,32 | 80,5 | 44,3 |
| 1 | 69,8 | 61,1 | | | |
| Versuch 7 | | | Versuch 8 | | |
| DiPDO:H ₂ O = 1:8 | | | DiPDO:H ₂ O = 1:8 | | |
| CH ₂ SO ₄ = 2,5 % | | | CH ₂ SO ₄ = 2,5 % | | |
| t [h] | U [%] | S [%] | t [h] | U [%] | S [%] |
| 0,08 | 4,8 | 50,5 | 0,08 | 25,2 | 64,3 |
| 0,16 | 11,0 | 65,4 | 0,16 | 51,7 | 69,7 |
| 0,32 | 23,7 | 65,6 | 0,32 | 74,2 | 59,9 |

[0026] Aus den acht aufgeführten Versuchen kristallisieren sich die Versuche 2, 4, 5 und 8 heraus. Da es vorteilhafter ist, mit geringen H₂SO₄-Konzentrationen zu arbeiten - in Anbetracht der nachfolgenden Neutralisation der Lösung und Anfall von Salz - werden die Versuchsparameter aus Versuch 4 (mit einer Stunde Verweilzeit) als die optimalen festgelegt.

3) Spaltung von im Sumpf der PDO-Reindestillation enthaltenem DiPDO im Tantalrohr

[0027] Die PDO-Sumpflösung enthält neben DiPDO noch die beiden cis/trans-Isomere H-HMT1 und H-HMT2 mit ca. 15 % beziehungsweise 7 % in der Organik. Da diese Verbindungen ebenfalls zur PDO-Bildung beitragen, werden diese in die Umsatz- und Selektivitätsberechnungen mit eingezogen.

[0028] Es werden verschiedene Versuchsparameter getestet, wobei die H₂SO₄-Konzentration stets 0,5 % bezogen auf die Organik betrug (Tabelle 5).

- Einfluß der Temperatur (Verweilzeit von 0,33 h)

Tabelle 5:

| T [°C] | Organik:H ₂ O | DiPDO-Umsatz [%] | PDO-Selektivität [%] |
|--------|--------------------------|------------------|----------------------|
| 150 | 1:8 | 0,6 | 23,7 |
| 250 | 1:8 | 4,5 | 22,6 |

Bei der kurzen Verweilzeit von 0,33 h liegen sowohl Umsatz als auch Selektivität relativ niedrig. Temperaturen unter 250°C sind für die DiPDO-Spaltung ungeeignet.

- Einfluß der DiPDO-Konzentration bei 250°C

Mit den in Tabelle 6 aufgeführten Versuchsparametern werden folgende Umsätze und Selektivitäten erzielt:

Tabelle 6:

| T [°C] | Organik:H ₂ O | t [h] | Betriebszeit Reaktor [h] | DiPDO-Umsatz [%] | PDO-Selektivität [%] |
|--------|--------------------------|-------|--------------------------|------------------|----------------------|
| 250 | 1:8 | 2 | 3 | 34,2 | 21,7 |
| | | | 4 | 22,5 | 36,9 |
| 250 | 1:4 | 2 | 3 | 54,7 | 24,8 |
| | | | 4 | 47,0 | 39,3 |
| 250 | 1:1 | 2 | 3 | 62,4 | 30,1 |
| | | | 4 | 61,7 | 30,0 |
| | | | 5 | 60,2 | 29,8 |

EP 1 201 633 A1

Das Organik:H₂O-Verhältnis von 1:1 in der Eduktlösung hat genau wie bei der Rein-DiPDO-Lösung hohe Umsätze, aber relativ niedrige Selektivitäten zur Folge. Die verdünnteren Lösungen liefern steigende Umsätze bei steigenden Organik-Konzentrationen, die Selektivitäten sind nahezu gleich (geringer Anstieg).

5 - Ergebnisse der optimalen Versuchsparametern
Mittels den Bedingungen T = 280°C, Organik:H₂O von 1:8, Verweilzeit 1 h und H₂SO₄-Konzentration von 0,5 % erhält man einen Umsatz von 53 % und eine PDO-Selektivität von 44 %.

10 4) Aufarbeitung

[0029]

15 - Neutralisation der Spaltlösung
Die Spaltlösung wird mit wässriger Ca(OH)₂-Lösung neutralisiert und mit anschließender Filtration vom ausgefällenen CaSO₄ befreit.

20 - Destillation
Eine mit Spaltlösung abgemischte PDO-Reaktionslösung wird mittels Restwasserdestillation mit anschließender Zwischensiederdestillation und Reindestillation der erhaltenen Sumpflösungen wie beim herkömmlichen PDO-Verfahren aufgearbeitet. Destillationsbedingungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

25 Tabelle 7:

| | Packungen | T [°C] | P [mbar] | Volumenstrom [ml/h] | Rücklaufverhältnis |
|-----------------------------|---------------------|--------|----------|---------------------|--------------------|
| Restwasserdestillation | Sulzer CY 1m, 50 mm | 150 | 100 | 325-250 | 5:1 |
| Zwischensieder-destillation | Sulzer CY 1m, 50 mm | 170 | 50 | 150 | 1:100 |
| Reindestillation | Sulzer CY 1m, 50 mm | 160 | 20 | 230 | 1:1 |

30 [0030] Nachfolgend sind die erhaltenen Produktspektren der bei den Destillationen erhaltenen Lösungen mit denen beim herkömmlichen PDO-Verfahren erhaltenen Lösungen gegenübergestellt.

35 [0031] Tabelle 8: Spaltlösung (SL), Einsatzlösungen (EL) und Rein-PDO-Lösungen der Destillationen

40 (Zahlenformat xx,xx = GC-Flä.% und xxxx = ppm)

45

50

55

| Substanz | SL | EL RWD 11 neu | EL RWD alt | EL ZSD 12 neu | EL ZSD alt | EL RD 13 neu | EL RD alt | Rein-PDO-Lösung neu | Rein-PDO-Lösung alt |
|----------------------|------|---------------|------------|---------------|------------|--------------|-----------|---------------------|---------------------|
| MeOH ¹⁴ | 0,17 | 151 | 15 | 108 | 0 | 59 | 35 | 10 | 32 |
| EtOH | 0,13 | 117 | 222 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ac | 0,99 | 436 | 337 | 63 | 18 | 20 | 154 | 26 | 146 |
| AlOH ¹⁵ | 0,35 | 280 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PrOH | 0,35 | 320 | 157 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HPA | 96 | 81 | 84 | 0 | 39 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Et-PDO ¹⁶ | 290 | 306 | 633 | 0 | 515 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PDO | 34,4 | 82,5 | 86,8 | 84,6 | 87,0 | 79,6 | 86,1 | 99,9 | 99,9 |
| 2M13PED | 153 | 588 | 161 | 338 | 125 | 55 | 76 | 80 | 106 |
| 3-HMT ¹⁷ | 3,59 | 0,51 | 0,11 | 0,42 | 0,10 | 131 | 117 | 58 | 62 |

¹¹ Restwasserdestillation¹² Zwischensiedederdestillation¹³ Reindestillation¹⁴ Methanol¹⁵ Allyalkohol¹⁶ 3-Ethoxypropanol¹⁷ 3-Hydroxymethyltetrahydropyran

| Substanz | SL | EL RWD neu | EL RWD alt | EL ZSD neu | EL ZSD alt | EL RD neu | EL RD alt | Rein-PDO-Lösung neu | Rein-PDO-Lösung alt |
|------------------|------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|---------------------|---------------------|
| HED18 | 0,27 | 0,34 | 0,53 | 0,29 | 0,53 | 11 | 397 | 49 | 350 |
| 2M15PED 19 | 294 | 0,21 | 0,12 | 0,20 | 0,11 | 0,24 | 0,13 | 0 | 0 |
| CHDO201 | 0 | 0,25 | 0,28 | 0,25 | 0,28 | 0,35 | 0,30 | 0 | 0 |
| CHDO2 | 0 | 0,47 | 0,39 | 0,49 | 0,38 | 0,65 | 0,40 | 0 | 104 |
| DIPDO | 41,9 | 8,84 | 7,45 | 8,75 | 7,51 | 12,4 | 8,65 | 0 | 269 |
| H-HMT1 | 0 | 1,76 | 1,85 | 1,73 | 1,84 | 2,59 | 2,10 | 0 | 417 |
| H-HMT2 | 0 | 0,77 | 0,76 | 0,79 | 0,77 | 1,13 | 0,87 | 17 | 104 |
| 136HT21 | 378 | 0,35 | 0,34 | 0,31 | 0,31 | 0,57 | 0,32 | 0 | 98 |
| TriPDO | 2,10 | 0,18 | 0 | 0,17 | 0 | 0,30 | 0 | 0 | 0 |
| 4-fach-PDO-Ether | 0,35 | 541 | 0 | 371 | 0 | 895 | 0 | 0 | 0 |

Es wird ein Reinformprodukt mit 99,9 % PDO erhalten. Die Reinheit des PDO bleibt somit unbeeinflusst trotz Beimischen der Spaltlösung zu Beginn der Destillationen.

18 2-(2-Hydroxymethyl)-1,3-dioxan

19 2-Methyl-1,5-pentandiol

20 1,4-Cyclohexandiol

21 1,3,6-Hexantriol

5) Spaltung von diversen Ethern (C4-C7) mit Schwefelsäure im Tantalrohr

[0032] Die Spaltung von Ethern mit Schwefelsäure lässt sich generell nur mit wasserlöslichen Ethern durchführen.
 Die Spaltung mit Dibutylether war mit diesem Verfahren nicht möglich.

5 [0033] Es werden Versuche mit folgenden wasserlöslichen Ethern durchgeführt:

- Diethylenglykoldimethylether (Diglyme)
- Diglykol
- Dipropylenglykol (DiPG)
- 10 - Dipropylenglykolmethylether (DiPGME)
- Propylenglykolpropylether (PGPE)

[0034] Die Reaktionsbedingungen sind:

15 [0035] 0,5 % H₂SO₄ bezogen auf die Organik; 1 Stunde Verweilzeit; Gew.-%-Verhältnis Ether: H₂O von 1:8. Die Temperaturen werden von 150°C bis 280°C variiert.

Spaltung von Diglyme

20 [0036]

Tabelle 9:

| Nr. | T [°C] | Betriebszeit Reaktor [h] | U [%] | MeOH | Diglyme | unbekannt |
|-----|--------|--------------------------|-------|------|---------|-----------|
| 1 | 150 | 1,5 | 20,1 | 0,1 | 98,8 | 0 |
| 25 | 220 | 2,25 | 17,8 | 1,1 | 94,5 | 3,6 |
| | | 3,25 | 10,3 | 1,2 | 94,1 | 4,0 |
| 3 | 240 | 4,75 | 14,1 | 3,8 | 81,2 | 12,8 |

30 [0037] Der Umsatz steigt nicht über 20 %. Erst bei einer Temperatur von 240°C tritt eine etwas verstärkte Spaltung ein.

- Spaltung von Diglykol

Tabelle 10:

| Nr. | T [°C] | Betriebszeit Reaktor [h] | U [%] | S (EG22) [%] | MeOH | 1,4-Dioxan | EG | Diglykol |
|-----|--------|--------------------------|-------|--------------|------|------------|------|----------|
| 1 | 240 | 2 | 7,5 | 37,8 | 0,4 | 2,0 | 2,9 | 93,8 |
| 40 | 280 | 3,75 | 47,9 | 55,7 | 6,9 | 15,9 | 24,9 | 48,4 |
| | | 4,75 | 54,4 | 49,9 | 7,4 | 16,1 | 27,0 | 45,3 |

Diglykol lässt sich bei 280°C bei einem Umsatz von 54 % zu 50 % selektiv in Ethylen glykol spalten.

22 EG: Ethylen glykol

45 - Spaltung von DiPG

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 1 201 633 A1Tabelle 11:

| Nr. | T [°C] | Betriebszeit Reaktor [h] | V [%] | S (1,2- PDO) [%] | Ac | 1,2-PDO | unbekannt | DiPG |
|-----|--------|-----------------------------|-------|---------------------|------|---------|-----------|------|
| 1 | 200 | 1 | 3,7 | 0 | 2,2 | 0 | 4,3 | 82,2 |
| | | 2 | 3,9 | 0 | 2,3 | 0 | 4,4 | 82,0 |
| 2 | 220 | 1 | 81,5 | 1,0 | 2,8 | 3,7 | 0 | 80,5 |
| | | 2,5 | 93,4 | 15,7 | 35,1 | 24,1 | 12,8 | 10,8 |
| 3 | 250 | 3,5 | 95,4 | 14,5 | 40,5 | 22,1 | 13,4 | 7,4 |
| | | 4,75 | 99,9 | 2,1 | 43,4 | 6,8 | 19,2 | 0,2 |

1 EG: Ethylen glykol

EP 1 201 633 A1

Im Temperaturbereich von 200°C bis 280°C lässt sich zwar der Umsatz bis fast 100 % erhöhen, dagegen bildet sich kaum beziehungsweise nur mit maximal 16 % Selektivität (250 °C) das gewünschte 1,2-PDO, sondern vermehrt Acrolein.

5 Spaltung von DiPGME

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 12:

| Nr. | T [°C] | Betriebszeit Reaktor [h] | U [%] | S (1, 2-PDO) [%] | MeOH | AC | unbe-kannt | 1, 2-PDO | Dipgme |
|-----|--------|-----------------------------|-------|------------------|------|------|------------|----------|--------|
| 1 | 200 | 1 | 71,4 | 0 | 0 | 1,0 | 0 | 0 | 87,3 |
| 2 | 240 | 1 | 67,4 | 2,9 | 2,2 | 7,9 | 3,7 | 4,0 | 67,8 |
| | | 2 | 62,7 | 13,6 | 5,9 | 16,8 | 6,7 | 8,2 | 35,7 |
| 3 | 260 | 3,75 | 96,5 | 4,9 | 21,6 | 31,0 | 4,9 | 6,0 | 4,4 |
| | | 4,75 | 97,0 | 4,9 | 22,0 | 30,9 | 4,8 | 5,9 | 3,7 |

EP 1 201 633 A1

Im Bereich von 200°C bis 260°C steigt der Umsatz bis auf 97 % an, allerdings werden dabei verstärkt Acrolein (31 %) und MeOH (22 %) gebildet.

- Spaltung von PGPE

Tabelle 13:

| Nr. | T [°C] | Betriebszeit Reaktor [h] | U [%] | S (PrOH) [%] | Ac | PrOH | PGPE | Unbekannt |
|-----|--------|--------------------------|-------|--------------|------|------|------|-----------|
| 1 | 150 | 1 | 54,1 | 0 | 0 | 0 | 94,0 | 4,7 |
| | | 2,5 | 43,8 | 0 | 0 | 0 | 93,9 | 4,7 |
| 2 | 180 | 3,5 | 52,5 | 0 | 0 | 0 | 94,3 | 4,7 |
| 3 | 200 | 2,25 | 24,9 | 4,5 | 0 | 1,4 | 91,7 | 4,5 |
| | | 3,75 | 24,0 | 4,9 | 0 | 1,4 | 91,7 | 4,5 |
| 4 | 240 | 4,75 | 26,7 | 88,8 | 9,8 | 20,4 | 62,9 | 2,7 |
| 5 | 270 | 1 | 83,7 | 31,9 | 21,6 | 45,3 | 27,6 | 0,9 |
| | | 3 | 91,7 | 59,6 | 25,3 | 59,5 | 9,0 | 0,1 |

Bei 270°C erreicht man sowohl den höchsten Umsatz (92 %) als auch die höchste PrOH-Selektivität (60 %). Das Hauptnebenprodukt bildet Ac mit 25 %.

Patentansprüche

- Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt und die erhaltene Lösung neutralisiert.
- Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol, umfassend die Stufen
 - Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators,
 - katalytische Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd enthaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisch der Stufe (a) und
 - destillative Aufarbeitung des Wassers, 1,3-Propandiol und oberhalb 1,3-Propandiol siedende Nebenprodukte enthaltenden Reaktionsgemisches der Stufe (b), dadurch gekennzeichnet, daß man den Hochsiedersumpf der Aufarbeitung (c) - auch als PDO-Sumpflösung bezeichnet - zwecks Etherspaltung in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt, die erhaltene Lösung neutralisiert und in die destillative Aufarbeitungsstufe (c) zurückführt.

45

50

55

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 3092

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | | | | | |
|--|---|------------------|---|--------------|-----------------------------|--------|----------|---------------|------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betragt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) | | | | | | |
| X | EP 0 915 075 A (DEGUSSA) 12. Mai 1999 (1999-05-12) * Absatz '0036! * | 1 | C07C29/10 C07C45/64 C07C47/19 C07C29/141 | | | | | | |
| A | CH 502 971 A (DOW CHEMICAL) 15. Februar 1971 (1971-02-15) * Beispiel 1 * | 1 | C07C31/20 C07C29/88 | | | | | | |
| A | C.A. ROHJAN, ET AL.: "Über Polyäther des Trimethylenglykols" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, Bd. 54, Nr. 11, 10. Dezember 1921 (1921-12-10), Seiten 3118-3121, XP002164675 Verlag Chemie, Weinheim, DE * Seite 3120, letzter Absatz * | 1 | | | | | | | |
| D,A | EP 0 577 972 A (DEGUSSA) 12. Januar 1994 (1994-01-12) * das ganze Dokument * | 2 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C07C | | | | | | |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchator</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>4. April 2001</td> <td>English, R</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | | Recherchator | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | DEN HAAG | 4. April 2001 | English, R |
| Recherchator | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | | | | | |
| DEN HAAG | 4. April 2001 | English, R | | | | | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 3092

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

04-04-2001

| im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP 0915075 A | 12-05-1999 | DE 19749201 A BR 9804476 A CN 1218790 A JP 11209318 A PL 329551 A | 12-08-1999 07-12-1999 09-06-1999 03-08-1999 10-05-1999 |
| CH 502971 A | 15-02-1971 | KEINE | |
| EP 0577972 A | 12-01-1994 | DE 4222708 A AT 133402 T CA 2100229 A DE 59301494 D JP 6157378 A US 5364987 A | 13-01-1994 15-02-1996 11-01-1994 07-03-1996 03-06-1994 15-11-1994 |

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82